

УДК 628.349

doi:10.20998/2413-4295.2018.26.40

## ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД ОКИСЛЕНИЕМ НА КОМПОЗИЦИОННОМ УГОЛЬНОМ СОРБЕНТЕ

**А. П. ХОХОТВА**

кафедра экологии и технологии растительных полимеров, инженерно-химический факультет, Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского", Киев, УКРАИНА  
email: khokhotva@bigmir.net

**АННОТАЦИЯ** В данной работе предложено использовать преимущества окислительного и сорбционного методов для удаления нефтепродуктов из сточных вод на стадии доочистки воды. В качестве окислителя использован  $MnO_2$ , осажденный в порах активированного угля Filtrasorb 300 в результате обработки последнего раствором  $KMnO_4$ . Изучен процесс осаждения  $MnO_2$  на поверхности угля в зависимости от исходной концентрации перманганата. Синтезирован композиционный сорбент F300- $MnO_2$  с содержанием окислителя 0,5%. Удельная сорбционная емкость исходного угля по нефти составляла 68 мг/г, в то время как для синтезированного композиционного сорбента она была почти вдвое больше.  
**Ключевые слова:** сточные воды; нефтепродукты;  $MnO_2$ ; композиционный сорбент; сорбция; окисление

## TREATMENT OF OIL-CONTAINING WATER BY OXIDATION ONTO COMPOSITE CARBON SORBENT

**О. КНОКНОТВА**

Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, Faculty of Chemical Engineering, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, UKRAINE

**ABSTRACT** Wastewater, treated at sewage treatment plants, contains oil products at low concentrations predominantly in a dissolved state and the use of sorption or destructive methods will be the most effective. The present paper proposes to combine the advantages of both methods. Activated carbon, among others, is widely used for the deep removal of oil and petroleum products from wastewater.  $MnO_2$  proved to be a good oxidizer for the removal of organic pollutants. The composite sorbent was synthesized based on activated carbon Filtrasorb 300. It has high adsorption capacity and a large number of transport pores and is designed to remove organic compounds from water. The oxidizer  $MnO_2$  was precipitated in the pores of the carbon as a result of treatment with a  $KMnO_4$  solution. The process of  $MnO_2$  precipitation on the carbon surface was studied depending on the initial concentration of  $KMnO_4$  from 1 to 52 g/dm<sup>3</sup>. With contact 24 h, the mass fraction of  $MnO_2$  in the carbon was almost independent of the concentration of the permanganate solution and reached up to 39.7 %.  $MnO_2$  forms nanoparticles that gradually fill in the pores of the carbon sorbent. Obtained material will have a greater oxidizing ability and a longer operating time without regeneration. On the other hand, too much  $MnO_2$  significantly reduces the contact area of the adsorbent with the solution, so the oxidation rate slows down. A sufficient duration of modification of coal is considered 15 minutes at a concentration of  $KMnO_4$  solution 1 g/dm<sup>3</sup>. The synthesized composite sorbent contained 0.5%  $MnO_2$ . The number of acidic surface sites after carbon modification doubled from 0.55 to 1.1 mmol-eq/g. The specific sorption capacity of the initial carbon after 24 h contact time was 68 mg/g, while for the synthesized composite sorbent it was 122 mg/g and continued to increase.

**Keywords:** wastewater; petroleum products;  $MnO_2$ ; composite sorbent; sorption; oxidation

### Введение

Нефть и нефтепродукты являются распространенными загрязнителями в широком спектре отраслей промышленности. Недостаточно очищенные нефтесодержащие сточные воды, сбрасываемые в окружающую среду, создают серьезную экологическую проблему во всем мире. Существует множество источников нефтесодержащих сточных вод, к основным из которых относятся предприятия нефтеперерабатывающей, нефтехимической, металлургической и металлообрабатывающей промышленности и морского транспорта. Его основные компоненты

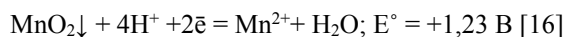
включают легкие углеводороды, тяжелые углеводороды, масло, смолы, смазочные масла. Состав и концентрация нефтесодержащих сточных вод сильно различаются между отраслями.

В течение последних лет были разработаны различные методы очистки сточных вод, такие как флотация [1, 2], коагуляция [3, 4], адсорбция [5, 6], методы химического [7, 8] и биологического окисления [9, 10], мембранного разделения [11, 12]. Однако только несколько технологий позволяют достичь компромиссного баланса между соблюдением требования законодательства по содержанию загрязняющих веществ в сточных водах и приемлемой стоимостью очистки.

При низких концентрациях нефтепродуктов в сточных водах, прошедших обработку в очистных сооружениях, органическая фаза находится преимущественно в растворенном состоянии и применение деструктивных методов будет наиболее эффективно. Многие окислительные методы часто являются приемлемыми только на уровне экспериментальной установки, очень дорогими в эксплуатации и поэтому не подходящими для непрерывного режима очистки в промышленных масштабах.

Перспективным методом обезвреживания нефтепродуктов в воде может быть их твердофазное окисление на  $\text{MnO}_2$ . Каталитическое окисление на оксидах переходных металлов подтвердило свою высокую эффективность при очистке сточных вод от фенолов и красителей [13-15].

Диоксид марганца является довольно активным окислителем, который способен реагировать с большинством компонентов нефти и продуктов ее переработки:



В литературе описано несколько способов осаждения пленки  $\text{MnO}_2$  на твердом носителе [17], среди которых особого внимания заслуживает метод окисления-восстановления.

### Цель работы

Целью работы является сравнительное исследование сорбционных свойств суспендированного  $\text{MnO}_2$  и композиционного материала, полученного на основе активированного угля и оксидов марганца, для удаления нефти из модельных растворов.

### Методики проведения эксперимента

Для экспериментов был выбран уголь марки Filtrasorb 300 (далее F300). Он имеет высокую адсорбционную способность и большое количество транспортных пор и предназначен для удаления из воды органических соединений. Площадь поверхности F300 по методу БЭТ составляет  $950 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер гранул 1,6 мм.

Исследование процесса осаждения  $\text{MnO}_2$  на угле проводили по следующей методике. Навески активированного угля 1 г помещали в стаканы на  $200 \text{ см}^3$  и заливали растворами  $\text{KMnO}_4$  в диапазоне концентраций от 1 до  $52 \text{ г}/\text{дм}^3$  при нейтральном значении pH и при перемешивании, оставляли на сутки. Затем, титрованием раствора оксалата натрия, определяли остаточную концентрацию  $\text{KMnO}_4$  и рассчитывали удельную емкость угля по  $\text{MnO}_2$ . Синтезированный сорбент обозначен F300- $\text{MnO}_2$ .

Синтез  $\text{MnO}_2$  в виде суспензии проводили путем смешивания 3%-х растворов  $\text{MnCl}_2$  и  $\text{KMnO}_4$  с последующим отмыванием суспензии  $\text{MnO}_2$  водой от непрореагировавших компонентов. Содержание

окислителя в суспензии определяли гравиметрически как содержание взвешенных веществ.

Изотермы сорбции нефти на F300 и F300- $\text{MnO}_2$  получали при контакте  $0,5 \text{ дм}^3$  модельных эмульсий нефти (концентрация  $2-30 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ) с навеской сорбентов 100 мг. По истечению времени контакта 24 ч определяли остаточное содержание нефти в воде экстракционно-спектрофотометрическим методом.

Определение поверхностных функциональных групп проводили методом кислотно-основного титрования суспензий исходного F300 и композиционного сорбента F300- $\text{MnO}_2$  при  $20^\circ\text{C}$  в присутствии фоновых электролитов  $0,1 \text{ М NaNO}_3$  (для поддержания постоянной величины ионной силы раствора). 100 мг угля выдерживали в течение 72 часов в  $10 \text{ см}^3$  фоновых электролитов при pH 2, подкисляя раствор  $0,1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ . Затем суспензию оттитровывали раствором  $0,1 \text{ М NaOH}$  до достижения pH 11.

Полученные данные были обработаны по методу Грана для определения точек эквивалентности кривых титрования. Значение функции Грана были рассчитаны, используя следующие уравнения: для кислотной стороны кривой титрования:

$$G_k = (V_0 + V_{\text{NaOH}}) \cdot 10^{pH_1 - pH},$$

для основной стороны кривой титрования:

$$G_o = (V_0 + V_{\text{NaOH}}) \cdot 10^{pH - pH_2},$$

где  $V_0$  - начальный объем суспензии,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{NaOH}}$  и pH - соответственно объем раствора  $\text{NaOH}$ ,  $\text{см}^3$ , добавленного в разных точках кривой титрования и значение pH в этих точках;  $pH_1$  - значение pH в начальной точке кривой титрования;  $pH_2$  - значение pH в конечной точке кривой титрования.

По результатам расчетов строили график зависимости функции Грана (ось y) от объема добавленного раствора щелочи (ось x).

Определяли эффект очистки модельных растворов нефти диоксидом марганца в статических условиях. Окислитель дозировали в количествах 250 и  $500 \text{ мг}/\text{дм}^3$  в очищаемую воду в виде суспензии  $\text{MnO}_2$  и поддерживали во взвешенном состоянии с помощью магнитной мешалки. Объем нефтесодержащей воды составлял  $1 \text{ дм}^3$ . Пробы воды на анализ отбирали через равные промежутки времени 10-20 мин. Взвешенную фазу отделяли на лабораторной центрифуге и в осветленной воде определяли остаточную концентрацию нефти экстракционно-спектрофотометрическим методом [18].

### Обсуждение результатов

При исследовании процесса окисления нефти на суспензии диоксида марганца установлено, что с повышением концентрации  $\text{MnO}_2$  возрастает скорость окисления органических загрязнений в воде (рис. 1).

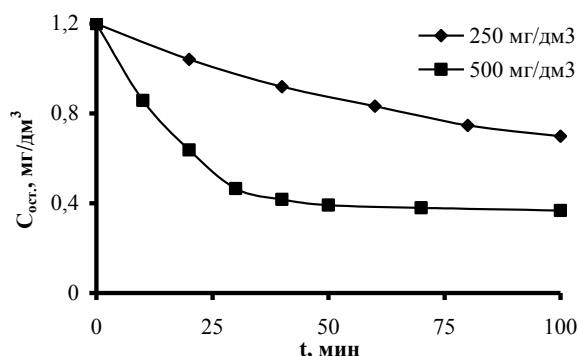
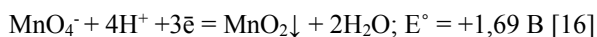


Рис. 1 – Зависимость остаточной концентрации нефти от времени контакта фаз и количества внесенного  $MnO_2$

При содержании диоксида марганца  $250 \text{ мг/дм}^3$  за время контакта фаз 100 мин не достигалось значение остаточного содержания нефти на уровне, который наблюдался в случае концентрации окислителя  $500 \text{ мг/дм}^3$  за вдвое меньшее время.

Использование суспензии  $MnO_2$ , имеет свои недостатки: частицы диоксида марганца мелкодисперсные, имеют склонность к слипанию и такой окислитель нельзя использовать в качестве фильтрующей загрузки. Интенсифицировать процесс удаления ионов-восстановителей как органического, так и неорганического происхождения можно, объединив преимущества сорбционного метода с методом химического окисления. В отличие от использования суспендированного  $MnO_2$ , активированный уголь имеет гораздо более развитую поверхность, то есть, процесс окисления загрязнителей будет происходить на площади несколько сотен квадратных метров.

$MnO_2$  на поверхности угля осаждали по окислительно-восстановительной реакции, в которой окислителем является  $KMnO_4$ , а восстановителем - уголь. Исследования показали, что реакция активированного угля с  $KMnO_4$  при комнатной температуре протекает достаточно быстро. Перманганат-ион разрывает связи C-C и на освободившееся место встраивается  $MnO_2$  [19]. Образование диоксида марганца в порах угля описывается уравнением полуреакции:



При повышении времени контакта между углеродным сорбентом и перманганатом возрастало количество  $MnO_2$ , осажденного в порах. Причем при длительном контакте массовая доля  $MnO_2$  в угле почти не зависела от концентрации раствора перманганата. Так, при времени контакта 1 сутки и концентрациях  $KMnO_4$   $1,3$  и  $48 \text{ г/дм}^3$   $\omega(MnO_2)$  составляла соответственно  $35,4$  и  $39,7 \%$ , что подтверждает результаты, полученные в [19].

На рис. 2 представлены изотерма осаждения  $MnO_2$  на угле F300.

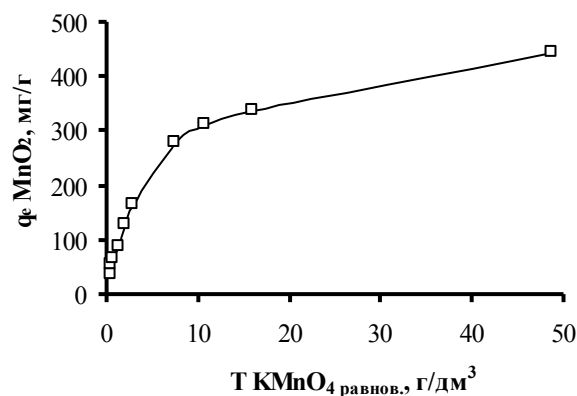


Рис. 2 – Изотерма осаждения  $MnO_2$  на угле F300

При обработке активированного угля раствором при высоких концентрациях использованного раствора перманганата или при значительном времени его контакта с углем уголь приобретал фиолетовый оттенок. Согласно [19], при увеличении концентрации перманганата и времени контакта удельная площадь поверхности адсорбента уменьшается, что исследователи объясняют тем, что  $MnO_2$  имеет большую плотность и поэтому тяжелее. То есть,  $1 \text{ г}$  обработанного угля занимает меньший объем и поэтому площадь пор, приходящаяся на единицу массы угля, снижается.

Фотографии, полученные методом туннельной электронной микроскопии [17], свидетельствуют о том, что  $MnO_2$  образует наночастицы, которые постепенно заполняют поры углеродного сорбента. Такой уголь будет иметь больший запас окислительной способности и более продолжительное время работы без регенерации. С другой стороны, слишком большая доля  $MnO_2$  существенно снижает площадь контакта адсорбента с раствором, поэтому скорость окисления замедляется. Достаточной продолжительностью модификации угля можно считать  $15 \text{ мин}$  при концентрации раствора  $KMnO_4$   $1 \text{ г/дм}^3$ , он содержит  $0,5 \%$   $MnO_2$ . Синтезированный в таких условиях сорбент маркирован F300- $MnO_2$ .

Методом кислотно-основного титрования суспензий углей было установлено, что после модификации угля общее количество кислотных функциональных групп на поверхности сорбента выросла вдвое - с  $0,55 \text{ ммоль-экв/г}$  до  $1,1 \text{ ммоль-экв/г}$  - в результате разрыва углеродных связей на поверхности угля и их окисления перманганат-ионом.

Метод титрования суспензии, обработанной кислотой, широко используется при исследовании характеристики поверхности сорбентов. Для этого использовали серную кислоту, а не азотную или соляную, поскольку  $HCl$  будет восстанавливаться осажденным на поверхности угля  $MnO_2$ , а  $HNO_3$  сама может окислять поверхностные функциональные группы и увеличивать количество кислотных групп, что приведет к искажению результатов титрования. Все кислотные функциональные группы на

поверхности угля переходят в  $H^+$ -форму. Во время титрования суспензии щелочью сначала оттитровываются свободные непрореагировавшие протоны, а затем протоны кислот на поверхности сорбента.

На диаграммах кислотно-основного титрования суспензии угля в кислоте, рассчитанных и построенных по методу Грана (рис. 3), видно, что в случае угля F300 аппроксимационные прямые с кислотной и основной сторон почти сходятся в одной точке, что указывает на относительно небольшую разницу значений констант диссоциации кислотных функциональных групп на поверхности угля. В то же время при окислении угля возникают кислотные группы с более широким спектром констант диссоциации (условно, несколько точек эквивалентности при титровании).

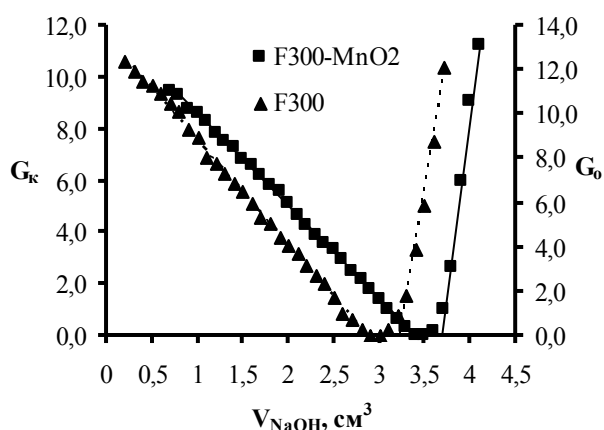


Рис. 3 – Значение функции Грана с кислотной ( $G_K$ ) и основной ( $G_O$ ) сторон при титровании щелочью суспензии F300 и F300-MnO<sub>2</sub>

На рис. 4 показаны изотермы сорбции нефти на угле F300 и F300-MnO<sub>2</sub>.

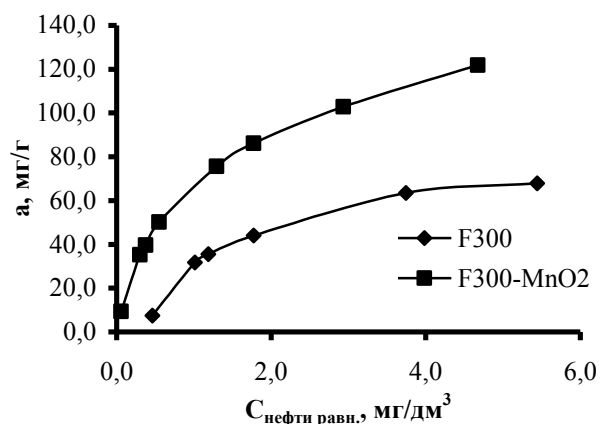


Рис. 4 – Изотермы сорбции нефти на F300 и F300-MnO<sub>2</sub>

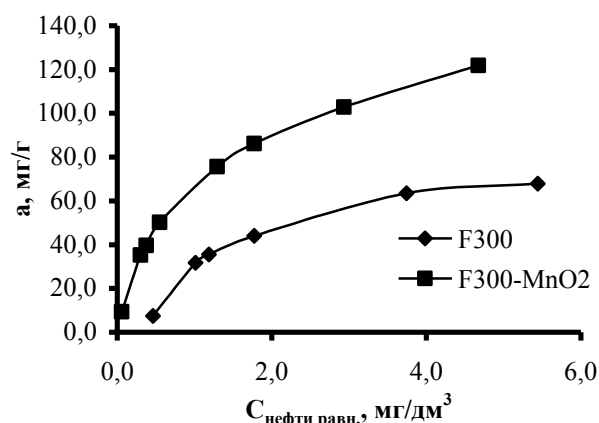


Рис. 4 – Изотермы сорбции нефти на F300 и F300-MnO<sub>2</sub>

Предельная сорбционная емкость при сорбции нефти из водного раствора в течение суток составляла 68 мг/г. Композиционный сорбент проявлял себя и как сорбент, и как окислитель. При одинаковых начальных концентрациях нефти достигались более низкие остаточные концентрации. В этом эксперименте с F300-MnO<sub>2</sub> получена сорбционная емкость была далека от насыщения, а достигнута величина составляла 122 мг/г с тенденцией к дальнейшему росту.

Очевидно, увеличение времени контакта нефтесодержащей воды с композиционным угольным сорбентом заметно повысит глубину очистки воды от нефти.

## Выводы

Получен композиционный сорбент, в котором матрицей-носителем выступает активированный уголь Filtrasorb 300, а дисперсной фазой - MnO<sub>2</sub>. Лучший эффект очистки воды достигается при модификации угля раствором KMnO<sub>4</sub> с концентрацией до 1 г/дм<sup>3</sup> в течение 10-15 мин. При этом в пористой структуре F300 оседают наночастицы MnO<sub>2</sub> в количестве, достаточном для окислительного удаления органических соединений, при этом не очень уменьшая удельную площадь поверхности сорбента. Удельная емкость F300-MnO<sub>2</sub> вдвое больше, чем у немодифицированного F300. Сорбционная емкость композиционного сорбента увеличивается с увеличением времени контакта с очищаемой водой, поскольку увеличивается время его окислительного действия. Метод лучше всего использовать на стадии доочистки воды для извлечения остаточных количеств растворенных нефтепродуктов.

## Список использованной литературы

1. Moosai, R. Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup / R. Moosai, R. A. Dawe //

- Separation and Purification Technology*. – 2003. – № 3. – P. 303-314. – doi: 10.1016/S1383-5866(03)00091-1.
2. Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by Induced Air Flotation (IAF) process / **P. Painmanakul, P. Sastaravet, S. Lersjintanakarn, S. Khaothiar** // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2010. – 88. – № 5-6. – P. 693-702. – doi: 10.1016/j.cherd.2009.10.009.
  3. **Cong, L. N.** Synthesis and application of PAZSC in oily wastewater treatment / **L. N. Cong, Y. J. Liu, B. Hao** // *Chemical Engineer*. – 2011. – № 1. – P. 5-9.
  4. **El-Naas, M. H.** Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater / **M. H. El-Naas, S. Al-Zuhair, A. Al-Lobaney, S. Makhoulf** // *Journal of Environmental Management*. – 2009. – № 91. – P. 180-185. – doi: 10.1016/j.jenvman.2009.08.003.
  5. **Ibrahim, S.** Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw / **S. Ibrahim, S. B. Wang, H. M. Ang** // *Biochemical Engineering Journal*. – 2010. – 49. – № 1. – P. 78-83. – doi: 10.1016/j.bej.2009.11.013.
  6. **Сироткина, Е. Е.** Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / **Е. Е. Сироткина, Л. Ю. Новоселова** // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2005. – № 13. – С. 359-377.
  7. **Santos, M. R. G.** The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater / **M. R. G. Santos, M. O. F. Goulart, J. Tonholo, C. L. P. S. Zanta** // *Chemosphere*. – 2006. – 64. – № 3. – P. 393-399. – doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.12.036.
  8. **Yu, L.** Catalytic Supercritical Water Oxidation of Oily Wastewater / **L. Yu, Y. Chen, F. He** // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2015. – 51. – № 1. – P. 87-92. – doi: 10.1007/s10553-015-0578-9.
  9. **Liu, G. H.** Biotreatment of heavy oil wastewater by combined upflow anaerobic sludge blanket and immobilized biological aerated filter in a pilot-scale test / **G. H. Liu, Z. F. Ye, K. Tong, Y. H. Zhang** // *Biochemical Engineering Journal*. – 2013. – 72. – № 15. – P. 48-53. – doi: 10.1016/j.bej.2012.12.017.
  10. **Wu, L.** Biodegradation of oil wastewater by free and immobilized *Yarrowia lipolytica* W29 / **L. Wu, G. Ge, J. Wan** // *Journal of Environmental Sciences*. – 2009. – 21. – № 2. – P. 237-242. – doi: 10.1016/S1001-0742(08)62257-3.
  11. **Zhang, Y. Q.** Development of a sulfated Y-doped nonstoichiometric zirconia/polysulfone composite membrane for treatment of wastewater containing oil / **Y. Q. Zhang, P. Cui, T. D. Du, L. B. Shan, Y. L. Wang** // *Separation and Purification Technology*. – 2009. – 70. – № 2. – P. 153-159. – doi: 10.1016/j.seppur.2009.09.010.
  12. **Yang, T.** Formation and performance of Kaolin/MnO<sub>2</sub> bi-layer composite dynamic membrane for oily wastewater treatment: Effect of solution conditions / **T. Yang, Z. F. Ma, Q. Y. Yang** // *Desalination*. – 2011. – 270. – № 1-3. – P. 50-56. – doi: 10.1016/j.desal.2010.11.019.
  13. **Yang, M.** Synthesis of Monodispersed Nanospheres of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Its Adsorption Behavior for Alizarin Red / **M. Yang, D. Li, T. Zhao, J. Ma** // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2010. – 31. – № 4. – P. 563-566. – doi: 10.1080/01932691003681522.
  14. **Song, Y.** The Kinetics of Oxidizing Phenol in Wastewater by Natural Manganese Oxide Minerals / **Y. Song, X. Qiaoqin, C. Tianhu** // *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*. – 2006. – 25. – № 4. – P. 324-329.
  15. **Chenzi, F.** Pretreatment of actual high-strength phenolic wastewater by manganese oxide method / **F. Chenzi, L. Anhuai, Y. Li, C. Wang** // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – № 160. – P. 20-26. – doi: 10.1016/j.ccej.2010.02.042.
  16. **Гороновский, И. Т.** Краткий справочник по химии / **И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч**. Киев, "Наукова думка". – 1987. – 833 с.
  17. **Wu, M.** Redox deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitors / **M. Wu, G. A. Snook, G. Z. Chen, D. J. Fray** // *Electrochemistry Communications*. – 2004. – № 6. – P. 499-504. – doi: 10.1016/j.elecom.2004.03.011.
  18. **Гомеля, Н. Д.** Экстракционно-спектрофотометрический метод определения общего содержания масел и тяжелых нефтепродуктов / **Н. Д. Гомеля, Л. В. Калабина, А. П. Хохотва** // *Химия и технология воды*. – 1999. – № 6. – С. 611-616.
  19. **Dong, X.** A structure of MnO<sub>2</sub> embedded in CMK-3 framework developed by a redox method / **X. Dong, W. Shen, J. Gu, L. Xiong** // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – № 91. – P. 120-127. – doi: 10.1016/j.micromeso.2005.11.019.
- ### Bibliography (transliterated)
1. **Moosai, R., Dawe, R. A.** Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup. *Separation and Purification Technology*, 2003, **3**, 303-314, doi: 10.1016/S1383-5866(03)00091-1.
  2. **Painmanakul, P., Sastaravet, P., Lersjintanakarn, S., Khaothiar S.** Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by Induced Air Flotation (IAF) process. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, **88**, 5-6, 693-702, doi: 10.1016/j.cherd.2009.10.009.
  3. **Cong, L. N., Liu, Y. J., Hao, B.** Synthesis and application of PAZSC in oily wastewater treatment, *Chemical Engineer*, 2011, **1**, P. 5-9.
  4. **El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., Al-Lobaney, A., Makhoulf, S.** Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. *J. Environ. Manage*, 2009, **91**, 180-185, doi: 10.1016/j.jenvman.2009.08.003.
  5. **Ibrahim, S., Wang, S. B., Ang, H. M.** Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw. *Biochem. Eng. J.*, 2010, **49**(1), 78-83, doi: 10.1016/j.bej.2009.11.013.
  6. **Sirotkina, E. E., Novoselova, L. Yu.** Materials for Adsorption Purification of Water from Petroleum and Oil Products. *Chemistry for Sustainable Development*, 2005, **13**, 359-377.
  7. **Santos, M. R. G., Goulart, M. O. F., Tonholo, J., Zanta, C. L. P. S.** The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. *Chemosphere*, 2006. – **64**(3), P. 393-399, doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.12.036.
  8. **Yu, L., Chen, Y., He, F.** Catalytic Supercritical Water Oxidation of Oily Wastewater. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2015, **51**(1), 87-92, doi: 10.1007/s10553-015-0578-9.
  9. **Liu, G. H., Ye, Z. F., Tong, K., Zhang, Y. H.** Biotreatment of heavy oil wastewater by combined upflow anaerobic sludge blanket and immobilized biological aerated filter in a pilot-scale test. *Biochem. Eng. J.*, 2013, **72**(15), 48-53. doi: 10.1016/j.bej.2012.12.017.
  10. **Wu, L., Ge, G., Wan, J.** Biodegradation of oil wastewater by free and immobilized *Yarrowia lipolytica* W29. *Journal*

- of Environmental Sciences, 2009, **21**(2), 237-242. doi: 10.1016/S1001-0742(08)62257-3.
11. **Zhang, Y.Q., Cui, P., Du, T. D., Shan, L. B., Wan, Y. L.** Development of a sulfated Y-doped nonstoichiometric zirconia/polysulfone composite membrane for treatment of wastewater containing oil. *Separation and Purification Technology*, 2009, **70**(2), P. 153-159, doi: 10.1016/j.seppur.2009.09.010.
  12. **Yang, T., Ma, Z. F., Yang, Q. Y.** Formation and performance of Kaolin/MnO<sub>2</sub> bi-layer composite dynamic membrane for oily wastewater treatment: Effect of solution conditions. *Desalination*, 2011, **270**(1-3), 50-56. doi: 10.1016/j.desal.2010.11.019.
  13. **Yang, M., D. Li, T. Zhao, Ma, J.** Synthesis of Monodispersed Nanospheres of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Its Adsorption Behavior for Alizarin Red. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2010, **31**(4), 563-566, doi: 10.1080/01932691003681522.
  14. **Song, Y., Qiaoqin, X., Tianhu, C.** The Kinetics of Oxidizing Phenol in Wastewater by Natural Manganese Oxide Minerals. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2006, **25**(4), 324-329.
  15. **Chenzi, F., Anhuai, L., Li, Y., Wang, C.** Pretreatment of actual high-strength phenolic wastewater by manganese oxide method. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **160**, 20-26, doi: 10.1016/j.cej.2010.02.042.
  16. **Goronovsky, I. T., Nazarenko, Yu. P., Nekryach, E. F.** *Kratkyi spravochnyk po khymii* [A brief reference book on chemistry]. Kiev "Naukova dumka", 1987, 833 p.
  17. **Wu, M., Snook, G. A., Chen, G. Z., Fray, D. J.** Redox deposition of manganese oxide on graphite for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 2004, **6**, 499-504, doi: 10.1016/j.elecom.2004.03.011.
  18. **Gomelya, N. D., Kalabina, L. V., Khokhotva, A. P.** Ekstraktsionno-spektrofotometricheskii metod opredeleniya obshchego soderzhaniya masel i tyazhelykh nefteproduktov [Extraction-spectrophotometric method for determination of total oil and heavy oil products]. *Khimiya i tekhnologiya vody* [Journal of water chemistry and technology], 1999, **6**, 611-616.
  19. **Dong, X., Shen, W., Gu, J., Xiong, L.** A structure of MnO<sub>2</sub> embedded in CMK-3 framework developed by a redox method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **91**, 120-127, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.11.019.

## Сведения об авторах (About authors)

**Хохотва Александр Петрович** – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт" им. И. Сикорского, доцент кафедры экологии и технологии растительных полимеров; г. Киев, Украина; e-mail: khokhotva@bigmir.net.

**Oleksandr Khokhotva** – Ph. D., Docent, Associate Professor, Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine; e-mail: khokhotva@bigmir.net.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

**Хохотва, А. П.** Очистка нефтесодержащих вод окислением на композиционном угольном сорбенте / **А. П. Хохотва** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 109-114. – doi: 10.20998/2413-4295.2018.26.40.

Please cite this article as:

**Khokhotva, O.** Treatment of oil-containing water by oxidation onto composite carbon sorbent. *Bulletin of NTU "KhPI"*. Series: New solutions in modern technologies. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2018, **26** (1302), 2, 109-114, doi:10.20998/2413-4295.2018.26.40.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

**Хохотва, О. П.** Очищення нафтовмісних вод окисленням на композиційному вугільному сорбенті / **О. П. Хохотва** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2018. – № 26 (1302). – Т. 2. – С. 109-114. – doi:10.20998/2413-4295.2018.26.40.

**АНОТАЦІЯ** У даній роботі запропоновано використати переваги окислювального і сорбційного методів для видалення нафтопродуктів зі стічних вод на стадії доочищення води. Як окислювач використаний MnO<sub>2</sub>, осаджений у порах активованого вугілля Filtrasorb 300 в результаті обробки останнього розчином KMnO<sub>4</sub>. Вивчено процес осадження MnO<sub>2</sub> на поверхні вугілля в залежності від вихідної концентрації перманганату. Синтезовано композиційний сорбент F300-MnO<sub>2</sub> з вмістом окислювача 0,5%. Питома сорбційна ємність вихідного вугілля за нафтою складала 68 мг/г, в той час як для синтезованого композиційного сорбенту вона була майже вдвічі більше.

**Ключові слова:** стічні води; нафтопродукти; MnO<sub>2</sub>; композиційний сорбент; сорбція; окислення

Надійшла (received) 20.06.2018